

Yamamoto et al  
Filed 4/25/01  
064166  
1 of 2

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 4月27日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-127221

出 願 人  
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

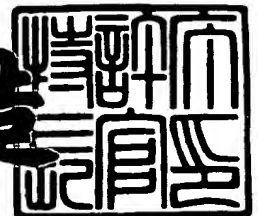
#3  
7.6  
6-26-01



2001年 3月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3017296

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151431

【提出日】 平成12年 4月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01F 7/002

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社  
内

【氏名】 山本 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社  
内

【氏名】 竹内 美明

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルミナ粉末の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 純度が 99.9% 以上であり、BET 比表面積が  $1 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$  である原料アルミナを媒体攪拌式粉砕機により、比消費エネルギー  $0.3 \sim 1 \text{ kWh/kg}$  で乾式粉砕することを特徴とするアルミナ粉末の製造方法。

【請求項 2】 原料アルミナがアルコキシド法により得られるアルミナである請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はアルミナ粉末の製造方法に関するものである。詳細には、セラミックスの原料粉末として好適なアルミナ粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

アルミナ粉末はセラミックス材料等の各種焼結体の原料や研磨材、各種の充填材として知られ、広く使用されている。一般に、多結晶セラミックスの機械的強度を向上させる観点からはセラミックスを緻密質にすることが必要であり、そのためには原料であるアルミナ粉末を高温で焼結する方法が好ましいと考えられている。しかし、高温で焼結する場合には、多結晶セラミックスの結晶粒（グレイン）が粗大化し、機械的強度が低下することがある。そこで、結晶粒の粗大化を抑制するためには、焼結は可能なかぎり低温で行うことが好ましく、低温焼結でも緻密質な多結晶セラミックスが得られる焼結性に優れるアルミナ粉末の要望がある。また、高温で焼結する場合には、エネルギー消費が増大し、生産コストの上昇を招く問題もあった。

【0003】

従来より、アルミナ粉末の焼結性を向上させる為に、原料アルミナを粉砕によって微細化する方法が知られている。例えば、アルミニウムアルコキシドを加水分解して得られる高純度アルミナを振動ボールミルにより粉砕する方法が知られ

ている。

【0004】

しかしながら、この方法で得られるアルミナ粉末を使ってセラミックスを製造する場合、焼結を低温で行うと緻密質のセラミックスが得られないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、焼結を低温で行うときでも緻密質のセラミックスを得ることが可能な焼結性に優れるアルミナ粉末を製造するための方法を提供することにある。

【0006】

本発明者等は、焼結性に優れるアルミナ粉末の製造方法について鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、純度が99.9%以上であり、BET比表面積が $1 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ である原料アルミナを媒体攪拌式粉碎機により、比消費エネルギー $0.3 \sim 1 \text{ kWh/kg}$ で乾式粉碎することを特徴とするアルミナ粉末の製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のアルミナ粉末の製造方法について詳しく述べる。本発明に用いる原料アルミナは $\text{Al}_2\text{O}_3$ なる組成式を有し、純度が99.9%以上、BET比表面積が $1 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $2 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、通常、その結晶構造は $\alpha$ 型である。また、この原料アルミナは、結晶構造が $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\theta$ 、 $\eta$ 、 $\chi$ 、 $\kappa$ 等の型である中間アルミナを含むものであってもよい。原料アルミナは珪素、ナトリウム、カルシウム等の微量不純物の含有量が少ないものが好ましい。これらの不純物を低減することによって、結晶粒界へのガラス相の形成を抑制し、結晶粒（グレイン）の粗大化を防止することが可能となる。通常、アルミナ粉末の純度

が高くなるほど結晶粒径（グレイン径）が均一で緻密質なセラミックスが得られやすくなる。

#### 【0009】

この原料アルミナは、例えばアルコキシド法、改良バイヤー法、アンモニウム明ばん熱分解法、アンモニウムドーソナイト熱分解法等、好ましくはアルコキシド法によって得ることができる。アルコキシド法によれば、原料アルミナ粉末の純度を高くしたり、粒度分布を均一にすることが容易にできるようになる。具体的には、精製したアルミニウムアルコキシドを加水分解して得られる水酸化アルミニウムを1100℃以上の空气中で焼成する方法が挙げられる。もちろん、前記した純度、BET比表面積を有するものであれば、市販のアルミナを用いてもよい。

#### 【0010】

本発明では、前記の原料アルミナを媒体攪拌式粉砕機で乾式粉砕する。媒体攪拌式粉砕機とは、容器中にボール、ビーズ等の粉砕媒体を入れ、挿入した攪拌機構によってこの粉砕媒体に力を伝達し、主として媒体の剪断・摩擦作用によって粉砕を行う粉砕機である。この粉砕機はその構造に従って、スクリュウ型（図1-(a)、塔型と呼ばれることもある。）、流通管型（図1-(b)、ディスク型と呼ばれることもある。）、アニュラー型（図1-(c)、環状型と呼ばれることもある。）、攪拌槽型（図1-(d)）等に大別される。。

#### 【0011】

ここで、各型の媒体攪拌式粉砕機の構造等について図1を参照して説明する。スクリュウ型は、図1-(a)に示すように、容器2の中に攪拌軸1に接続されたスクリュウ3を入れた構造であって、このスクリュウ3により容器2の底部にある粉砕媒体7が容器2の上部へ運搬され、次いで容器2の上部へ運搬された粉砕媒体7が容器2の内壁にそって容器2の底部に落下し、底部の中心部に移動するといった循環運動することによって原料アルミナ（図示せず）に剪断・摩擦作用を生じさせる型式である。この型では通常、原料アルミナは容器2の底部へ導入される。流通管型は、図1-(b)に示すように、容器2の中に攪拌軸1に接続されたディスク4を入れた構造であって、回転するディスク4によって粉砕媒体7

に力が伝達され、粉碎媒体 7 が円運動することによって原料アルミナに剪断・摩擦作用を生じさせる型式である。アニュラー型は、図 1-(c)に示すように、容器 2 の中に攪拌軸 1 に接続された内筒 5 を入れた構造であって、容器 2 と回転する内筒 5 との間に詰められた粉碎媒体 7 が回転する内筒 5 につられ運動することによって原料アルミナに剪断・摩擦作用を生じさせる型式である。攪拌槽型は、図 1-(d)に示すように、容器 2 の中に攪拌軸 1 に接続された攪拌アーム 6 を入れた構造であって、回転する攪拌アーム 6 によって粉碎媒体 7 に力が伝達され、粉碎媒体 7 が上下運動や円運動することによって原料アルミナに剪断・摩擦作用を生じさせる型式である。図 1 では縦型バッチ式の粉碎機を例に説明したが、この他に横型、また連続式のものがあり、本発明ではこれらのものを適宜選択して又は組合せて使用し粉碎を行ってもよい。

## 【 0 0 1 2 】

また、媒体攪拌式粉碎機は容器の円筒部がセラミックス製であって、かつ目地等の接合部が少ない構造を有するものが好ましい。このような構造とすることによって、接合部がチッピングすることによる異物混入を防止することが可能となる。市販の媒体攪拌式粉碎機としては、例えば、乾式連続型超微粉碎機（商品名：ダイナミックミル MYD 25-XA 型、三井鉱山（株）製）が挙げられる。

## 【 0 0 1 3 】

粉碎媒体には、アルミナ又はジルコニア等のセラミックス製のものが適用可能である。中でもアルミナ製であり球状のものの適用が推奨され、その直径は 0.2 mm 以上、好ましくは 1 mm 以上であり、また 10 mm 以下、好ましくは 8 mm 以下、より好ましくは 5 mm 以下である。

## 【 0 0 1 4 】

粉碎は比消費エネルギーが  $0.3 \sim 1 \text{ kWh/kg}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 1 \text{ kWh/kg}$  となる条件で行う。比消費エネルギーを前記範囲とすることによって、得られるアルミナ粉末の焼結性を向上させることが可能となる。ここでの比消費エネルギーとは、粉碎機に導入する原料アルミナの供給速度を  $P [\text{kg/h}]$  とし、粉碎機の媒体攪拌機構を駆動するために要する工率を  $W [\text{kW}]$  としたときに、式 (I)

$$\text{比消費エネルギー} [\text{kWh} / \text{kg}] = W / P \quad (\text{I})$$

により算出される指数であり、工率は例えば、粉碎機の媒体攪拌機構を駆動するための動力源（例えばモーター等）の電力より求めることができる。また、工率は粉碎媒体を攪拌するための攪拌翼の翼長さ、翼枚数や回転数を変えることにより調節することができるので、原料アルミナの供給速度と攪拌翼の回転数等とを適宜調節することによって、所定の比消費エネルギーに設定することが可能である。

#### 【0015】

粉碎は、媒体攪拌式粉碎機に原料アルミナとともに水、アルコール、脂肪族系有機化合物等の液体を少量導入して行ってもよく、またこれらは粉碎前に原料アルミナに添加しておいてもよい。このときの添加量は通常、原料アルミナに対して約2重量%以下、好ましくは約1重量%以下である。これらは粉碎助剤として作用し、アルミナ粉末の粗粒を低減する効果を有する。

#### 【0016】

本発明により得られるアルミナ粉末は、低温での焼結性に優れることより、セラミックスの焼結用原料粉末として好適である。また、このアルミナ粉末はそのまま、分級した後又はスラリー化した後、研磨材、樹脂用充填材等として使用することもできる。

#### 【0017】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。アルミナの理論密度は  $3.99 \text{ g} / \text{cm}^3$  であり、得られるアルミナセラミックスの焼結密度がこれに近いほど、焼結用原料としてのアルミナ粉末の焼結性が高いことを示す。

#### 【0018】

原料アルミナ及びアルミナ粉末の物性測定は以下の方法で行った。

純度 (%) : 発光分光分析法により求めた。

BET比表面積 ( $\text{m}^2 / \text{g}$ ) : 窒素吸着法により求めた。

結晶構造 : X線回折法により求めた。

焼結密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) : 内径 20 mm の円筒金型に試料 2 g を入れ一軸プレスでペレットに成形した後、このペレットを金型から取り出した。次に、取り出したペレットを成形圧  $1.0 \text{ t}/\text{cm}^2$  ( $98.1 \text{ MPa}$ ) の静水圧プレスで成形した後、 $1450^\circ\text{C}$  の空气中で 2 時間焼結した。得られた焼結体の密度を水中アルキメデス法により求めた。

## 【0019】

## 実施例 1

アルコキシド法により得られた、純度が 99.99%、BET 比表面積が  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶構造が  $\alpha$  型である原料アルミナを媒体攪拌式粉砕機 (商品名: ダイナミックミル MYD-25XA 型、三井鉱山 (株) 製、粉砕媒体としてアルミナ製  $5 \text{ mm } \phi$  ボールを使用、以下「媒体攪拌式粉砕機 A」という。) に供給速度  $15 \text{ kg}/\text{h}$  で導入し乾式粉砕した。このとき、供給した原料アルミナは粉砕され、粉砕機からアルミナ粉末として定量的に排出されていた。また、粉砕時、媒体攪拌機構を駆動するためのモーターの電力は一定であった。媒体攪拌式粉砕機 A の媒体攪拌機構を駆動するためのモーターの電力と原料アルミナの供給速度とから求めた比消費エネルギー及び得られたアルミナ粉末の物性を表 1 に示す。

## 【0020】

## 実施例 2

アルコキシド法により得られた、純度が 99.99%、BET 比表面積が  $8.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶構造が  $\alpha$  型である原料アルミナを媒体攪拌式粉砕機 A に供給速度  $15 \text{ kg}/\text{h}$  で導入し乾式粉砕した。比消費エネルギー及び得られたアルミナ粉末の物性を表 1 に示す。

## 【0021】

## 実施例 3

実施例 1 で用いたと同種の原料アルミナを媒体攪拌式粉砕機 A に供給速度  $12 \text{ kg}/\text{h}$  で導入するとともに、水を導入し乾式粉砕した。このときの水の添加量は原料アルミナに対して 0.6 重量%であった。比消費エネルギー及び得られたアルミナ粉末の物性を表 1 に示す。

## 【0022】

## 実施例 4

実施例 1 で用いたと同種の原料アルミナを媒体攪拌式粉碎機 A に供給速度 1 2 k g / h で導入するとともに、エタノールを導入し乾式粉碎した。このときのエタノールの添加量は原料アルミナに対して 0. 5 重量%であった。比消費エネルギー及び得られたアルミナ粉末の物性を表 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

## 実施例 5

実施例 1 で用いたと同種の原料アルミナを媒体攪拌式粉碎機 A に供給速度 6. 5 k g / h で導入するとともに、プロピレングリコールを導入し乾式粉碎した。このときのプロピレングリコールの添加量は原料アルミナに対して 0. 5 重量%であった。比消費エネルギー及び得られたアルミナ粉末の物性を表 1 に示す。

【 0 0 2 4 】

## 比較例 1

実施例 1 で用いたと同種の原料アルミナを媒体攪拌式粉碎機 A に供給速度 7. 5 k g / h で導入するとともに、プロピレングリコールを導入し乾式粉碎した。このときのプロピレングリコールの添加量は原料アルミナに対して 0. 5 重量%であった。比消費エネルギー及び得られたアルミナ粉末の物性を表 1 に示す。

【 0 0 2 5 】

## 比較例 2

実施例 2 で用いたと同種の原料アルミナを乾式振動ボールミル（商品名：Y A M B - 8 0 0 J W S 型、安川商事（株）製、粉碎媒体としてアルミナ製 1 5 m m  $\phi$  ボールを使用、以下「振動ボールミル A」という。）に導入し乾式粉碎した。比消費エネルギー及び得られたアルミナ粉末の物性を表 1 に示す。工率は振動ボールミル A を振動させるモーターの電力より求めた。

【 0 0 2 6 】

## 比較例 3

実施例 2 で用いたと同種の原料アルミナを振動ボールミル A に導入するとともに、エチレングリコールを導入し乾式粉碎した。このときのエチレングリコールの添加量は原料アルミナに対して 0. 5 重量%であった。比消費エネルギー及び

得られたアルミナ粉末の物性を表 1 に示す。

【0 0 2 7】

【表 1】

	原料アル ミナ物性	粉碎条件		アルミナ粉末物性	
	BET 比表 面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	粉碎機種類	比消費エネ ルギー ( $\text{kWh/kg}$ )	B E T 比表 面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	焼結密度 ( $\text{g/cm}^3$ )
実施例 1	5. 5	媒体攪拌式	0. 7 6	7. 8	3. 9 7
実施例 2	8. 5	媒体攪拌式	0. 7 1	1 1. 8	3. 9 6
実施例 3	5. 5	媒体攪拌式	0. 6 5	7. 5	3. 9 7
実施例 4	5. 5	媒体攪拌式	0. 5 0	6. 9	3. 9 5
実施例 5	5. 5	媒体攪拌式	0. 6 4	6. 6	3. 9 5
比較例 1	8. 5	媒体攪拌式	1. 0 8	1 5. 3	3. 8 7
比較例 2	8. 5	振動式	0. 5 2	9. 6	3. 8 4
比較例 3	8. 5	振動式	3. 4 7	1 2. 1	3. 9 0

【0 0 2 8】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、焼結を低温で行うときでも緻密質のセラミックスを得ることが可能な優れた焼結性を有するアルミナ粉末を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

各型式の媒体攪拌式粉碎機の攪拌機構を示す概略図。

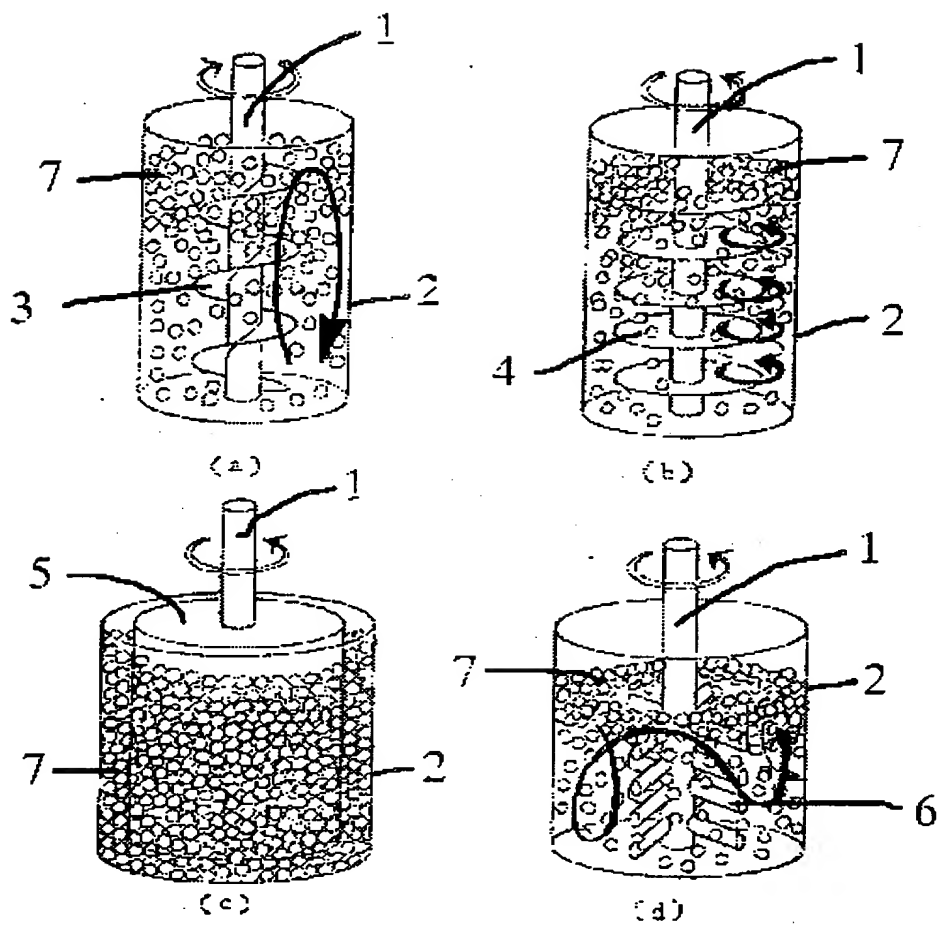
【符号の説明】

- 1 攪拌軸
- 2 容器
- 3 スクリュー
- 4 ディスク
- 5 内筒
- 6 攪拌アーム
- 7 粉碎媒体

特 2 0 0 0 - 1 2 7 2 2 1

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 焼結を低温で行うときでも緻密質のセラミックスを得ることが可能な焼結性に優れるアルミナ粉末を製造するための方法を提供する。

【解決手段】 純度が99.9%以上であり、BET比表面積が $1 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ である原料アルミナを媒体攪拌式粉砕機により、比消費エネルギー $0.3 \sim 1 \text{ kWh/kg}$ で乾式粉砕することを特徴とするアルミナ粉末の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社